Degradation of adhesive joints for joining composite material with aluminum under adverse environmental conditions: immersion in water and motor oil

J.M. Arenas[(1)], C. Alía[(1)], R. Ocaña[(1)], J.J. Narbón[(1)]

[(1)] Universidad Politécnica de Madrid. E.U. Ing. T. Industrial. E-mail: josemanuel.arenas@upm.es

RESUMEN

Las juntas adhesivas estructurales pueden considerarse una buena alternativa para la unión de aluminio con material compuesto en muchas aplicaciones industriales (automoción, aeronáutica, etc.). Sin embargo, en muchas ocasiones estas juntas adhesivas están sometidas a condiciones de funcionamiento muy adversas. Así, dependiendo de la zona donde se encuentran, deben resistir gran humedad, proyecciones de aceite, altas temperaturas, etc.

Por ello, la garantía de un adecuado funcionamiento de estas juntas adhesivas requiere conocer su comportamiento en estas condiciones. El presente trabajo, en línea con este objetivo, analiza la degradación que experimenta las juntas adhesivas de material compuesto con aluminio cuando son sometidas a inmersión en agua y aceite. Asimismo, la pérdida de las propiedades mecánicas originada por esta degradación se ha evaluado cuantitativamente mediante la realización de ensayos de flexión.

Palabras clave: adhesión estructural; degradación; ensayos de flexión.

ABSTRACT

Structural adhesive joints are adequate for joining aluminum with composite material (automotive, aeronautic, etc.). However, in many occasions, these adhesive joints are subjected to very adverse service conditions. This way, depending where they are, they must resist great humidity, oil projections, high temperatures, etc.

For this cause, an appropriate operation of these adhesive joints requires know its behavior under these conditions. In line with this objective, present work analyzes the degradation that adhesive joints of composite material and aluminum experiences when they are immersed in water and motor oil. Also, the loss of mechanical properties originated by this degradation has been evaluated quantitatively by flexion tests.

Keywords: Structural adhesion; degradation; flexion tests.

1. Introducción

Actualmente en numerosos sectores del transporte se investigan nuevos materiales que sean capaces de satisfacer los requerimientos relativos al diseño y fabricación de estructuras cada vez más ligeras y resistentes que permitan alcanzar una mayor velocidad con un menor consumo energético.

En este sentido, los materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con fibra de carbono se consideran una buena alternativa para fabricar determinados componentes estructurales de un vehículo [1-4]. Sin embargo, en los vehículos suelen también existir otros componentes y piezas fabricadas con aleaciones de aluminio que deben unirse al material compuesto. El empleo de adhesivos estructurales en este tipo de uniones en vez de sistemas tradicionales proporcionará, entre otras ventajas, un menor peso, distribución uniforme de las tensiones, estanqueidad y eliminación de la corrosión galvánica [5].

Trabajos de investigación previos de nuestro grupo [6] han mostrado la viabilidad de utilizar en estas aplicaciones juntas adhesivas estructurales para unir aluminio con material compuesto. Sin embargo, en muchas ocasiones estas juntas adhesivas están sometidas a condiciones de funcionamiento muy adversas. Así, dependiendo de la zona donde se encuentran, deben resistir gran humedad, proyecciones de aceite, altas temperaturas, etc. Cuando se dan estas condiciones, las uniones adhesivas suelen sufrir degradación y se alteran sus propiedades mecánicas.

Así pues, cuando las juntas adhesivas son utilizadas en zonas del vehículo propensas a proyecciones de aceite o condensaciones se requiere la garantía de un adecuado comportamiento mecánico en esas condiciones. El presente trabajo, en línea con este objetivo, analiza la degradación que experimenta las juntas adhesivas de material compuesto con aluminio cuando son sometidas a inmersión en agua y aceite. Asimismo, la pérdida de las propiedades mecánicas originada por esta degradación se ha evaluado cuantitativamente mediante la realización de ensayos de flexión.

La inmersión independiente en agua y aceite es un procedimiento que permite valorar de manera acelerada la degradación que sufriría la junta adhesiva a largo plazo en esas condiciones adversas. En el presente estudio se han determinado experimentalmente los coeficientes de concentración en agua y aceite mediante ensayos gravimétricos (en probetas de adhesivo en masa) para tiempos de inmersión de hasta 128 días.

Para evaluar la pérdida de las propiedades mecánicas que origina esta degradación se ha utilizado el ensayo a flexión ENF (End Notched Flexure). Este método es uno los sistemas más utilizados para la evaluación experimental de la resistencia en modo cortante y permite calcular el valor de la energía de fractura en la iniciación de la grieta interlaminar por esfuerzo cortante.

El método ENF, propuesto inicialmente por Carlsson [7], consiste en un ensayo a flexión por tres puntos en el que la grieta interlaminar preexistente es forzada a propagarse por los esfuerzos cortantes que aparecen en las dos superficies de la grieta. Estos cortantes se generan cuando se carga la probeta y aparece un movimiento relativo entre ambas superficies de la grieta, causando la propagación de ésta en modo II. Algunos autores [8, 9] han empleado métodos numéricos para predecir el modo II mientras que De Moura [10] utiliza esquemas de reducción de datos. También se han realizado simulaciones mediante el método de los elementos finitos [11].

En resumen, el objetivo del presente trabajo es analizar la degradación que origina el contacto a largo plazo con agua y aceite motor de las uniones adhesivas de material compuesto con aluminio. Para ello, se plantea un envejecimiento acelerado de la unión adhesiva (mediante inmersión en agua y aceite) y se evalúa mediante ensayos ENF la pérdida de las propiedades mecánicas que este envejecimiento provoca en la junta adhesiva.

2. Metodología

2.1 Propiedades de los adherentes

Las probetas de material compuesto están formadas por tejido de fibra de carbono y matriz epoxi. Se han elaborado mediante la técnica de moldeo por contacto a mano. El tejido de fibra de carbono es un textil reforzado de altas prestaciones (HexForce® 46301/1000/50% 6K HR) y la matriz es una resina epoxi (Resoltech® 1050/1056). La densidad y viscosidad de la matriz para los componentes 1050 y 1056 es, respectivamente, 1.17 g/cm3 y 0.98 g/cm3 y 1043 mPa·s y 59 mPa·s. El material compuesto utilizado en los ensayos está formado por 5 capas de tejido y se ha curado a temperatura ambiente. El otro adherente empleado es una aleación de aluminio (serie 6160) muy utilizada en automoción por ser ligera y tener buen comportamiento mecánico.

2.2 Adhesivos y tratamientos superficiales considerados

Trabajos previos de nuestro grupo de investigación [6] sobre la viabilidad de juntas adhesivas estructurales para unir aluminio con material compuesto han permitido concluir que los adhesivos más adecuados para este tipo de uniones son epoxi (para solicitaciones mecánicas estáticas que requieren adhesivos rígidos) y poliuretano (para solicitaciones mecánicas dinámicas que requieren adhesivos flexibles). Los ensayos de tracción realizados sobre juntas solape simple de material compuesto y aluminio sirvieron de referencia para realizar un análisis técnico-económico que permitió concluir que los mejores resultados de la unión se consiguen cuando la fibra de carbono se recubre con peel-ply y el aluminio es mecanizado (lijado cuando se utiliza poliuretano y granallado cuando se emplea epoxi).

El tratamiento con peel ply ha consistido en añadir al material compuesto una última capa de nylon de 80 g/m^2 y 0.1 mm de espesor. Una vez curado el material compuesto, la capa de nylon es retirada quedando una superficie rugosa pero uniforme. El lijado se ha efectuado manualmente con papel de lija (320 µm) y ha permitido obtener un mecanizado uniforme de los sustratos. El granallado es un

tratamiento profundo de abrasión del sustrato para el que se ha utilizado un equipo de proyección de arena de la marca Guyson, modelo Euroblast 2SF. Se ha empleado como abrasivo corindón artificial de grano 120 µm y se ha realizado una pasada a una distancia de 10 cm.

En el presente trabajo los adhesivos utilizados han sido un epoxy de muy alta resistencia (Loctite® 9466 de Henkel) y un poliuretano bicomponente (Teromix® 6700 de Henkel). En la Tabla 1 se muestran las principales características de cada uno de estos adhesivos.

Tabla 1. Propiedades de los adhesivos empleados.

	PROPIEDADES			
	Viscosidad Brookfield mPa·s (cP)	**Tensión cizalladura ISO 527 (MPa)**	**Tiempo de espera (h)**	**Tiempo de curado (h)**
Epoxy Loctite® 9466	15000 a 50000	32	3	72
Polyurethane Teromix® 6700	-	13	0.5	48

2.3 Degradación en agua y aceite

Para calcular los coeficientes de concentración en los dos medios estudiados (agua y aceite) se han preparado probetas de adhesivo en masa con la morfología recomendada en la norma EN ISO ASTM D5229 [12] (Figura 1).

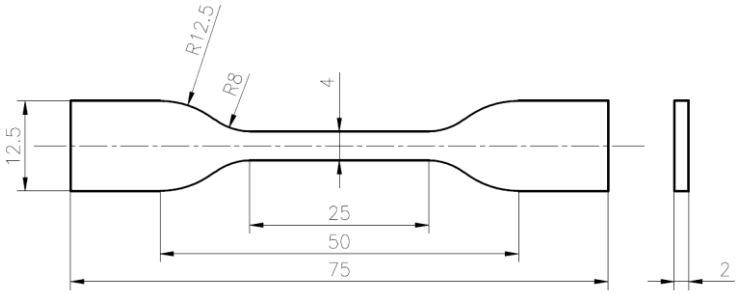


Figura 1. *Dimensiones de las probetas en masa para calcular los coeficientes de difusión.*

Las probetas de adhesivo en masa se han introducido a temperatura ambiente (20±0.01 ^{o}C) en agua (pH 6.359 ± 0.001 y conductividad 95 ± 0.01 ms/cm) y en aceite motor especial para motos deportivas de alto rendimiento (tipo Castrol Power 1 Racing 4t 10W-50) Los tiempos de inmersión independientes seleccionados fueron 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 128 días. Se realizaron tres ensayos para cada uno de los tiempos de inmersión. Cuando el porcentaje de agua y aceite absorbido en el polímero es reducido se puede aplicar la segunda ley de Fick para obtener los coeficientes de difusión de los dos medios en el adhesivo [13]:

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2} \qquad (1)$$

Siendo:

C la concentración de agua o aceite absorbido (%).

t el tiempo de inmersión (s).

D el coeficiente de difusión del fluido en cada uno de los adhesivos (m^2s^{-1}).

x la profundidad de penetración del agua (m).

La concentración C (en %) se calcula midiendo la masa de fluido absorbida por el adhesivo y aplicando la siguiente expresión:

C (%) = ((masa húmeda – masa en seco) / masa en seco) x 100 (2)

Para la medición de la masa en seco y húmeda se ha utilizado una balanza electrónica modelo COBOS JC con precisión de 0.01g. Se han pesado las probetas antes y después de cada tiempo de inmersión para determinar el porcentaje de fluido absorbido y obtener los coeficientes de difusión.

El agua o el aceite absorbidos por el polímero pueden ser eliminados parcialmente sometiendo a las probetas a un secado en vacío (recuperando así las propiedades mecánicas iniciales). Sin embargo, el agua o el aceite ligado químicamente a los grupos polares permanecerán retenidos y serán los responsables de la degradación a largo plazo de las propiedades mecánicas del adhesivo [14].

2.4 Realización del ensayo ENF

La Figura 2 muestra la disposición y parámetros característicos de la junta adhesiva utilizada en los ensayos ENF. Para elaborar las juntas adhesivas ha sido necesario fabricar un útil de polietileno. Este útil permite asegurar la repetitibilidad de los experimentos y mantener invariables los parámetros geométricos de la junta adhesiva (espesor de adhesivo y correcta alineación de los sustratos). Para la obtención de la entalla en el extremo se colocó teflón en una extensión de 25 mm correspondiente a la dimensión de la pregrieta. Para tener el mismo espesor de adhesivo en todos las uniones se han empleado unos topes de 0.5 mm ubicados en los extremos del adherente de aluminio. Para homogeneizar la capa de adhesivo en toda la junta se ha colocado un peso de 125 g sobre el sustrato superior. Posteriormente las juntas se introducen en una cámara (con temperatura y humedad controlada) durante el tiempo de curado del adhesivo.

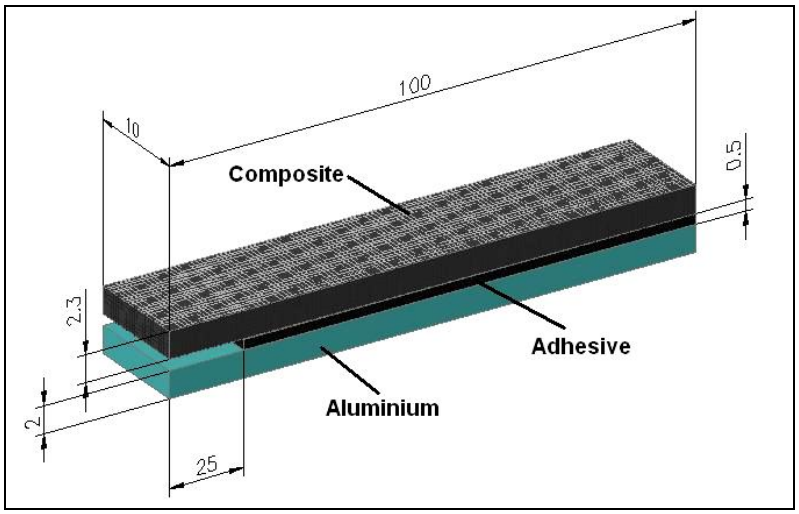


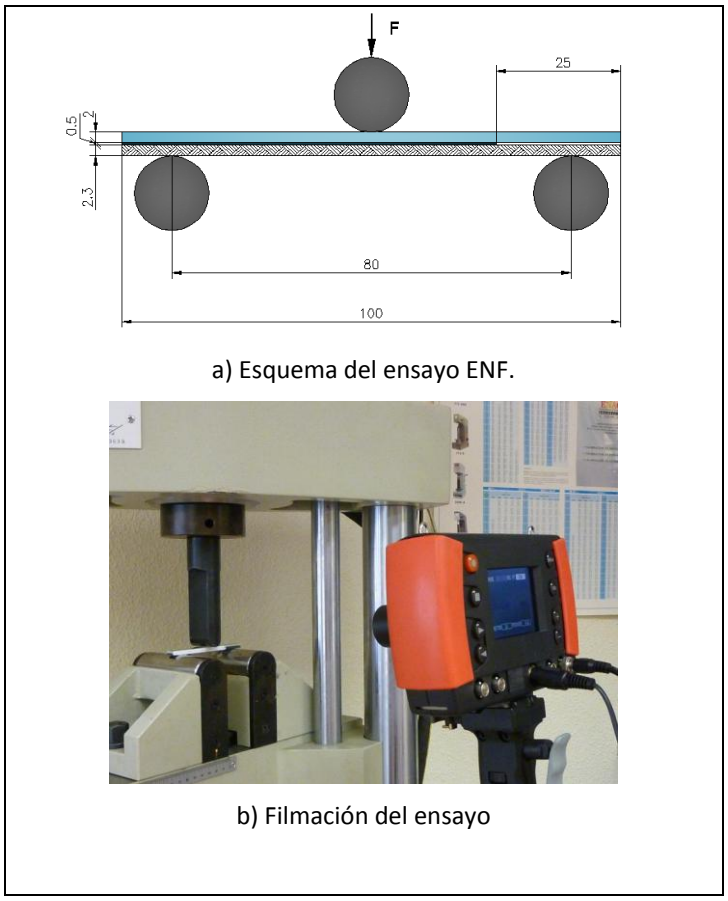
Figura 2. *Dimensiones (en mm) y disposición de la junta adhesiva para los ensayos ENF.*

Después del tiempo de curado, las juntas son extraídas de la cámara y se realiza una comprobación dimensional con un calibre digital.

Para el ensayo ENF se ha utilizado una máquina modelo TN-MD (HOYTOM, S.L., Bilbao, Spain) motorizada con control automático por ordenador. Su capacidad es de 200 kN, la carrera del pistón es de 125 mm y la velocidad de desplazamiento se ha fijado en 2 mm/min.

La utilización de una cámara de video de alta velocidad, modelo MotionMeter (Redlake MASD Inc, San Diego, California), ha permitido grabar los ensayos ENF y, mediante la técnica de correlación de imágenes, medir el deslizamiento a cortadura de la punta de la grieta.

Se realizaron tres ensayos para cada una de las juntas adhesivas seleccionadas. La Figura 3 muestra un esquema del ensayo ENF (a) y la disposición de la máquina de ensayos y cámara de video utilizadas (b).



a) Esquema del ensayo ENF.

b) Filmación del ensayo

***Figura 3**. Esquema y equipos para el ensayo ENF.*

3. Resultados y discusión

3.1 Coeficientes de concentración

Las Figuras 4 y 5 muestran las masas absorbidas respectivamente por los adhesivos epoxi y poliuretano en función del tiempo de inmersión en agua y aceite. En ambos medios se observa un primer tramo donde va aumentando el peso en función del tiempo hasta que llega a un máximo de absorción. Este primer tramo es el que se utiliza para calcular los coeficientes de difusión (nivel crítico). A partir de este máximo, el comportamiento del adhesivo inmerso en agua y aceite es diferente. Así, para el agua, la concentración, después de bajar ligeramente, sube de manera continuada. En aceite, después de alcanzar el máximo, la concentración disminuye bruscamente y tiende a estabilizarse en un valor próximo al 0'5%.

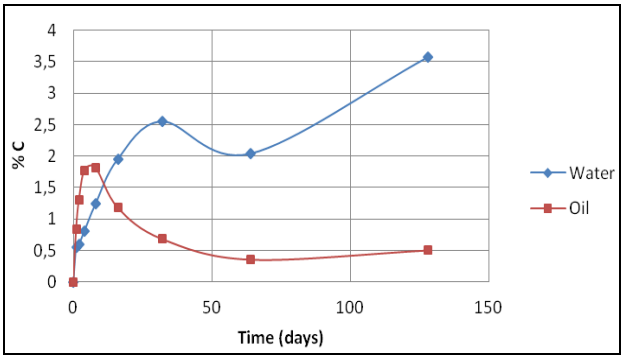


***Figura 4**. Masa de fluido absorbida por el poliuretano en función del tiempo de inmersión.*

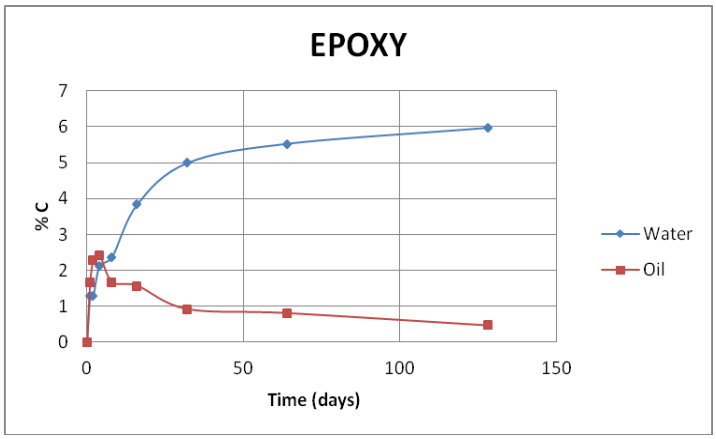


***Figura 5**. Masa de fluido absorbida por el epoxi en función del tiempo de inmersión.*

Así pues, el aceite penetra en menor cantidad en el adhesivo que el agua. Además, el continuo incremento de la concentración de agua en el adhesivo frente a la estabilización observada en el aceite permite inferir que la degradación que provocará a largo plazo el agua en el adhesivo será más acusada que la del aceite. Por otra parte, la comparación de las Figuras 4 y 5 permite concluir que el epoxi es más sensible a la penetración del agua que el poliuretano (casi duplica su concentración de agua a largo plazo). Asimismo, se observa que el comportamiento de ambos adhesivos frente al aceite es similar, tanto a corto como a largo plazo.

3.2 Resultados del ensayo ENF

Las Figuras 6 y 7 muestran la variación de la tensión de rotura en función de los días de inmersión para cada uno de los adhesivos considerados. Se observa que para ambos adhesivos y, tanto para agua como para el aceite, una disminución progresiva en la tensión soportada por el adhesivo a lo largo del tiempo de inmersión debido a la degradación.

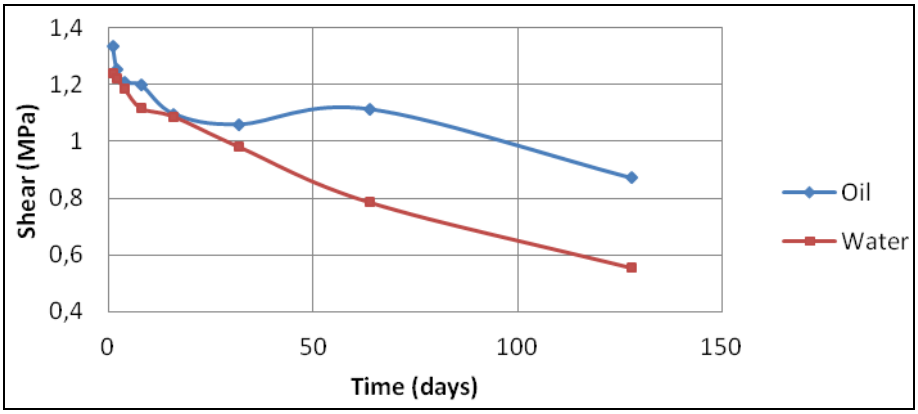


***Figura 6**. Variación de la tensión de la junta adhesiva de epoxi en función del tiempo de inmersión.*

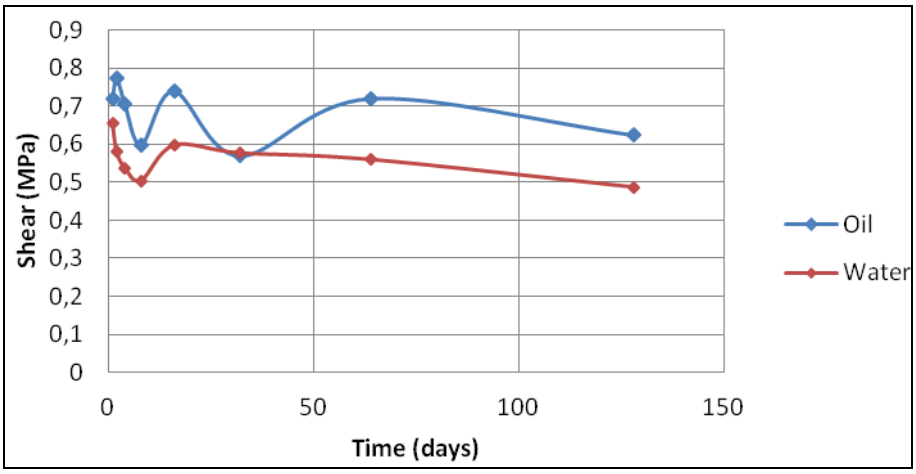


***Figura 7**. Variación de la tensión de la junta adhesiva de poliuretano en función del tiempo de inmersión.*

El análisis de las Figuras 6 y 7 permite extraer las siguientes conclusiones:

- Se produce una pérdida de propiedades mecánicas en los dos adhesivos debido a la degradación a la que están sometidas las uniones. Esta reducción de la tensión de rotura es en porcentaje relativo mucho más acusada en el adhesivo epoxi que en el poliuretano. Así, para el aceite, la reducción es del 20% en el poliuretano y del 30'7% para el epoxi. Para el agua, la disminución es del 23% para el epoxi y del 54'4% para el epoxi.
- Tanto para el adhesivo poliuretano como para el adhesivo epoxi la tensión de rotura es menor con la inmersión en agua que con el aceite. Así, al final del periodo de 128 días, la resistencia de rotura en aceite es mayor que en agua en un porcentaje del 16% para el poliuretano y del 26'6% para el epoxi.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha analizado la degradación que origina el contacto a largo plazo con agua y aceite motor de las uniones adhesivas de material compuesto con aluminio. Para ello, se ha planteado un envejecimiento acelerado de la unión adhesiva (mediante inmersión en agua y aceite) y se han evaluado mediante ensayos ENF la pérdida de las propiedades mecánicas de la junta adhesiva provocadas por este envejecimiento.

Los resultados del estudio experimental sobre envejecimiento acelerado de la junta adhesiva mediante inmersión en agua y aceite durante ocho periodos independientes (entre 1 y 128 días) han mostrado que el aceite penetra en menor cantidad en el adhesivo que el agua. Asimismo, se ha comprobado que el epoxi es más sensible a la penetración del agua que el poliuretano (casi duplica su concentración de agua a largo plazo) y que el comportamiento de ambos adhesivos frente al aceite es similar, tanto a corto como a largo plazo.

Los ensayos de flexión ENF realizados han permitido evaluar cuantitativamente la disminución de la resistencia mecánica que provoca en la junta adhesiva la degradación del adhesivo por la inmersión en agua y aceite. Así, se ha concluido que la reducción de la tensión de rotura es en porcentaje relativo mucho más acusada en el adhesivo epoxi que en el poliuretano. Así, para el aceite, la reducción es del 20% en el poliuretano y del 30'7% para el epoxi. Para el agua, la disminución es del 23% para el epoxi y del 54'4% para el epoxi. Asimismo, tanto para el adhesivo poliuretano como para el adhesivo epoxi la tensión de rotura es menor con la inmersión en agua que en aceite. Así, al final del periodo de 128 días, la resistencia de rotura en aceite es mayor que en agua en un porcentaje del 16% para el poliuretano y del 26'6% para el epoxi.

Así pues, se puede concluir que el agua es un agente más agresivo para la unión adhesiva que el aceite y que el adhesivo más resistente a la degradación por contacto con agua o aceite a largo plazo es el poliuretano.

5. Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento a Antonio Conesa de Henkel-Loctite por la aportación de los adhesivos y dosificadores necesarios para realizar los ensayos así como a la Universidad Politécnica de Madrid por la financiación obtenida para realizar este proyecto (Q005605177).

6. Referencias

[1] K.K. Charla. Composite Materials Science and Technology. Springer, Nueva York (2001).

[2] N. Rastogi. Design of composite drive shafts for automotive applications. SAE (technical paper series) (2004).

[3] D.H. Cho, D.G. Lee. Manufacture of one-piece automotive drive shafts with aluminum and composite materials. Journal Composite Structructural, 38 (1997), pp. 309–19.

[4] D.R. Grant, R.D. Adams, L.F.M. da Silva. Experimental and Numerical Analysis of Clinch (Hemflange) Joints Used in the Automotive Industry. Journal of Adhesion Science and Technology, 23 (2009), pp. 405-413.

[5] R.D. Adams, J. Comyn, W.C. Wake. Structural adhesive joints in engineering. Chapman & Hall, London (1997).

[6] J.M. Arenas, C. Alia, J.J. Narbón, R. Ocaña, C. González. Considerations for the industrial application of structural adhesive joints in the aluminium–composite material bonding. Composites: Part B, 44 (2013), pp. 417–423.

[7] L.A. Carlsson, J.W. Gillespie, R.B. Pipes. On the Analysis and Design of End Notch Flexure (ENF) for Mode II Testing. Journal of Composite Materials, 20 (1986), pp. 594-604.

[8] C.C. Chen, D.G. Linzell. Modeling end notched flexure tests to establish cohesive element Mode II fracture parameters. Engineering Fracture Mechanics, 2010; Vol. 77; pp. 1338-1347.

[9] A. Arrese, N. Carbajal, G. Vargas, F. Mujika. A new method for determining mode II R-curve by the End-Notched Flexure test. Engineering Fracture Mechanics, 77 (2010), pp. 51-70.

[10] M.F.S.F. de Moura, R.D.S.G. Campilho, J.P.M. Gonçalves. Pure mode II fracture characterization of composite bonded joints. International Journal of Solids and Structures, 46 (2009), pp. 1589-195.

[11] M. Todo, K.D. Potter, M.R. Wisnom, R.D. Adams. Initiation of a mode-II interlaminar crack from an insert film in the end-notched flexure composite specimen. Composites Science and Technology, 60 (2002), pp. 263-272.

[12] ASTM D5229/D5229M-92. Standard test method for moisture absorption properties and equilibrium. American society for testing and materials (1992)

[13] D.A. Dillard. Advances in structural adhesive bonding, Woodhead Publishing Limited (2010).

[14] J.C. Suárez, C. Alia, P. Pinilla, M.V. Biezma. Degradación a largo plazo de uniones adhesivas estructurales: ensayos en modo mixto de probetas DCB. Anales de Mecánica de Fractura, 28 (2011), pp. 663-668.